

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-191431

(43)Date of publication of application : 13.07.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 09-361063

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 26.12.1997

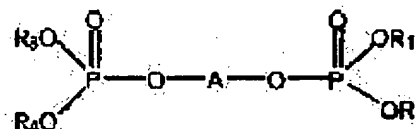
(72)Inventor : SAM FUI
FUJITA SHIGERU
SEGAWA TAKESHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

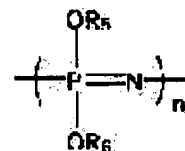
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a nonaqueous solvent flame-resistant and to improve the cycle characteristic of a battery by providing a positive electrode, a negative electrode and a nonaqueous electrolyte with electrolyte dissolved in a nonaqueous solvent, including a specific phosphate compound and a specific phosphagen compound as the nonaqueous solvent.

SOLUTION: A nonaqueous solvent to be used contains a phosphate compound expressed by formula I and a phosphagen compound expressed by formula II. In the formula, R1-R4 represent substituted or nonsubstituted cyclic aromatic groups, and A represents a nonsubstituted cyclic aromatic group or a heterocycle. In the formula, R5, R6 represent a straight chain or branched alkyl group, a cyclic saturated alkyl group or an alkylene group, and (n) is an integer of 1-100. Flame resistance is displayed because of containing the phosphate compound in the nonaqueous solvent, and the cycle characteristic of a battery is improved since containing the phosphagen compound is contained. In this nonaqueous electrolyte battery, a wound layer body with a positive electrode, and a negative electrode wound through a separator is charged in a battery can.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

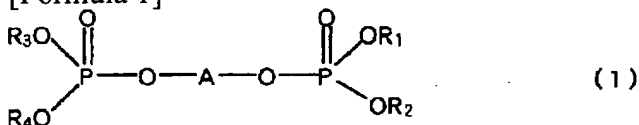
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

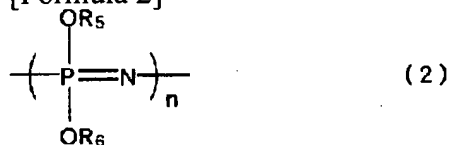
[Claim 1] The nonaqueous electrolyte cell characterized by containing the phosphoric ester compound which is equipped with the positive electrode which has positive active material, the negative electrode which has a negative-electrode active material, and the nonaqueous electrolyte which comes to dissolve an electrolyte into a non-aqueous solvent, and is expressed with a general formula (1) as the above-mentioned non-aqueous solvent, and the phosphazene compound expressed with a general formula (2).

[Formula 1]



(R1 thru/or R4 express a permutation or unsubstituted annular aromatic series radical among a formula, and A shows an unsubstituted annular aromatic series radical or heterocycle.)

[Formula 2]



(R5 and R6 are a straight chain or the alkyl group of branching, an annular saturation alkyl group, or an alkylene group among a formula, and n is the integer of 1-100.)

[Claim 2] The above-mentioned phosphoric ester compound is a nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 characterized by for a substituent R1 thru/or R4 being the toluoyl radicals or KISHIRIRU radicals of a phenyl group, benzyl, alt., meta, or the para position, and Substituent A being alt., meta, the permutation phenyl group of the para position or a permutation biphenyl radical, an unsubstituted phenyl group, an unsubstituted biphenyl radical, or bisphenol A.

[Claim 3] The above-mentioned phosphazene compound is a nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 characterized by substituents R5 and R6 being the straight chain chosen from the group of carbon number n=1-10, or an alkyl group of branching.

[Claim 4] The above-mentioned positive electrode is a nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 characterized by containing a lithium.

[Claim 5] The above-mentioned positive electrode is a nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 characterized by containing the multiple oxide of a lithium and transition metals.

[Claim 6] The above-mentioned negative electrode is a nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 characterized by containing a dope and/or the ingredient which can be dedoped for a lithium.

[Claim 7] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 6 characterized by a dope and/or the ingredient which can be dedoped being carbon materials about the above-mentioned lithium.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte cell which used the non-aqueous solvent for the solvent of the electrolytic solution.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, portable electronic equipment, such as a camera one apparatus video tape recorder, a cellular phone, and a luggable computer, appears mostly, and the small lightweight-ization is attained. And the research for raising an energy density is made about the cell used as the portable power source of these electronic equipment, especially the rechargeable battery. Also in the rechargeable battery, since a big energy density is obtained as compared with the lead cell and nickel-cadmium battery which are a rechargeable battery which used the conventional water-solution system electrolytic solution, the expectation of a lithium ion battery is great, and researches and developments are furthered actively.

[0003] As nonaqueous electrolyte used for a lithium cell or a lithium ion battery, that [conductivity's] in which LiPF₆ was dissolved as an electrolyte is comparatively high to carbonate system non-aqueous solvents, such as propylene carbonate and diethyl carbonate, and is widely used for them from the point stable also in potential. It is known among the cells using these nonaqueous electrolyte that safety of a rechargeable lithium-ion battery is high as compared with the cell which used the metal lithium.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when improvement and enlargement of a cell of a large energy density are considered from now on, it is thought that the technique of raising safety much more becomes important. The electrolytic solution used here is a non-drainage system, i.e., an organic solvent system, and is inflammability. Therefore, it is more more desirable to be fire retardancy if the case where it has spilt liquid by a certain cause is considered, although the electrolytic solution cannot hardly begin to leak from a cell.

[0005] Then, in order to carry out flameproofing of the electrolytic solution, making a non-aqueous solvent contain a phosphoric ester compound is proposed. However, although the phosphoric ester compound is comparatively stable electrochemically, since the oxidizing power and reducing power of the ingredient used for the positive electrode or the negative electrode are very strong, a phosphoric ester compound and the ingredient used for the positive electrode or the negative electrode will react. The resultant by this reaction will become a coat in an electrode surface, it will grow up, and the impedance of a cell will increase with this coat. Consequently, when it discharges with a big current especially, the problem that a voltage drop becomes large and a cycle property also worsens arises. Especially, when the content of the phosphoric ester compound in a non-aqueous solvent was 30 % of the weight or more, there was a problem that degradation of a cycle property became large.

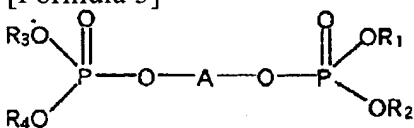
[0006] This invention is proposed in view of the conventional actual condition which was mentioned above, and it aims at offering the nonaqueous electrolyte cell which raised the cycle property of a cell while it carries out flameproofing of the non-aqueous solvent used for the electrolytic solution.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The nonaqueous electrolyte cell of this invention is characterized by containing the phosphoric ester compound which has the positive electrode which has positive active material, the negative electrode which has a negative-electrode active material, and nonaqueous electrolyte which comes to dissolve an electrolyte into a non-aqueous solvent, and is expressed with a general formula (1) as the above-mentioned non-aqueous solvent, and the phosphazene compound expressed with a general formula (2).

[0008]

[Formula 3]

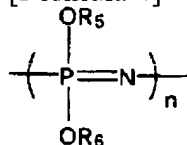


(1)

[0009] (R1 thru/or R4 express a permutation or unsubstituted annular aromatic series radical among a formula, and A shows an unsubstituted annular aromatic series radical or heterocycle.)

[0010]

[Formula 4]



(2)

[0011] (R5 and R6 are a straight chain or the alkyl group of branching, an annular saturation alkyl group, or an alkylene group among a formula, and n is the integer of 1-100.)

By the nonaqueous electrolyte cell concerning this invention which was mentioned above, since the non-aqueous solvent of nonaqueous electrolyte contains the phosphoric ester compound expressed with the above-mentioned general formula (1), flameproofing of the non-aqueous solvent is carried out. Moreover, since this nonaqueous electrolyte cell contains the phosphazene compound expressed with the above-mentioned general formula (2), its cell cycle property improves.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained.

[0013] Drawing 1 is drawing of longitudinal section showing the example of 1 configuration of the nonaqueous electrolyte cell of this invention. As for this nonaqueous electrolyte cell 1, it comes to load [the cell can 5 interior] the rolled layer object around which the film-like positive electrode 2 and the film-like negative electrode 3 were wound in the state of adhesion through the separator 4.

[0014] the positive electrode with which the above-mentioned positive electrode 2 contains positive active material and a binder -- it is produced by applying a mixture on a charge collector and drying. Metallic foils, such as aluminium foil, are used for a charge collector.

[0015] According to the class of cell made into the object, a metallic oxide, metallic sulfide, or a specific macromolecule can be used for positive active material.

[0016] For example, when it constitutes a lithium primary cell, as positive active material, TiS_2 , MnO_2 , a graphite, and FeS_2 grade can be used. Moreover, when it constitutes a lithium secondary battery, as positive active material, the metallic sulfide or the oxide of TiS_2 , MoS_2 , NbSe_2 , and V_2O_5 grade can be used. Moreover, the lithium multiple oxide which makes a subject LiM_xO_2 (the inside M of a formula expresses the transition metals more than a kind, and x changes with charge-and-discharge conditions of a cell, and it is usually 0.05 [or more] and 1.10 or less.) can be used. As transition metals M which constitute this lithium multiple oxide, Co, nickel, Mn, etc. are desirable. As an example of such a lithium multiple oxide, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (it is $0 < y < 1$ among a formula.), and LiMn_2O_4 grade can be mentioned. These lithium multiple oxides can generate high tension, and serve as positive active material which was excellent in energy density. In accordance with two or more sorts of such positive active material, you may use it for a positive electrode 2.

[0017] moreover, the above-mentioned positive electrode -- as the binder of a mixture -- usually -- the positive electrode of a cell -- and also it can use the well-known binder used for the mixture -- the above-mentioned positive electrode -- well-known additives, such as an electric conduction agent, can be added to a mixture.

[0018] the negative electrode with which a negative electrode 3 contains a negative-electrode active material and a binder -- it is produced by applying a mixture on a charge collector and drying. Metallic foils, such as copper foil, are used for the above-mentioned charge collector.

[0019] When it constitutes a lithium primary cell or a lithium secondary battery, as a negative-electrode ingredient, it is desirable to use a dope and the ingredient which can be dedoped for a lithium, a lithium alloy, or a lithium. Carbon materials, such as for example, a difficulty graphitized-carbon system ingredient and a graphite system ingredient, can be used for a lithium as a dope and an ingredient which can be dedoped. Specifically, carbon materials, such as a pyrolytic carbon, corks, graphites, vitrified carbon fiber, and organic high-molecular-compound baking object, a carbon fiber, and activated carbon, can be used. The above-mentioned corks have pitch coke, knee torr corks, petroleum coke,

etc. Moreover, the above-mentioned organic high-molecular-compound baking object shows what calcinated and carbonized phenol resin, furan resin, etc. at suitable temperature.

[0020] Macromolecules, such as polyacethylene and polypyrrole, and the oxide of SnO₂ grade can also be used for a lithium besides the carbon material mentioned above as a dope and an ingredient which can be dedoped. Moreover, a lithium-aluminum alloy etc. can be used as a lithium alloy.

[0021] moreover, the above-mentioned negative electrode -- as the binder of a mixture -- usually -- the negative electrode of a lithium ion battery -- and also it can use the well-known binder used for the mixture -- the above-mentioned negative electrode -- a well-known additive etc. can be added to a mixture.

[0022] Nonaqueous electrolyte dissolves an electrolyte in a non-aqueous solvent, and is prepared.

[0023] As an electrolyte, the well-known electrolyte used for the cell electrolytic solution can usually be used. Specifically, the lithium salt of LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiC(SO₂CF₃)₃ and LiAlCl₄, and LiSiF₆ grade can be mentioned. LiPF₆ and LiBF₄ are desirable from the point of oxidation stability also especially in it.

[0024] As for such an electrolyte, it is desirable to dissolve by the concentration of 0.1 mol/l - 3.0 mol/l into a non-aqueous solvent. It is 0.5 mol/l - 2.0 mol/l still more preferably.

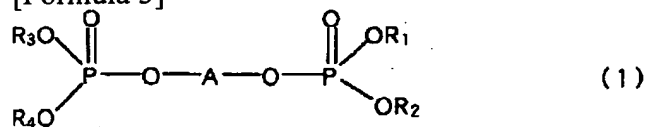
[0025] Moreover, as a non-aqueous solvent, the various non-aqueous solvents currently conventionally used for nonaqueous electrolyte can be used. For example, ether, such as carboxylate, such as chain-like carbonates, such as annular carbonates, such as propylene carbonate and ethylene carbonate, and diethyl carbonate, dimethyl carbonate, methyl propionate, and methyl butyrate, gamma-butyl lactone, a sulfolane, 2-methyl tetrahydrofuran, and dimethoxyethane, etc. can be used. These non-aqueous solvents may be used independently, and may mix and use two or more sorts. It is desirable to use a carbonate from the point of oxidation stability also especially in it.

[0026] Moreover, as for a non-aqueous solvent, it is desirable to contain the phosphoric ester compound. Flameproofing of the non-aqueous solvent can be carried out by making nonaqueous electrolyte contain a phosphoric ester compound.

[0027] It is desirable from the point of electrochemical stability to use the compound expressed with a general formula (1) as such a phosphoric ester compound.

[0028]

[Formula 5]



[0029] (R₁ thru/or R₄ are the toluoyl radicals or KISHIRIRU radicals of a phenyl group, benzyl, alt., meta, or the para position among a formula, and A is alt., meta, the permutation phenyl group of the para position or a permutation biphenyl radical, an unsubstituted phenyl group, an unsubstituted biphenyl radical, or bisphenol A.)

Although the asymmetrical type aromatic series condensed-phosphoric-acid ester whose aromatic series condensed-phosphoric-acid ester is the substituent from which the desirable for example, symmetry mold aromatic series condensed-phosphoric-acid ester R₁ thru/or whose R₄ are the same substituents, R₁, or R₄ differs as a phosphoric ester compound, or the aromatic series condensed-phosphoric-acid ester which carried out halogenation is mentioned, they are not these things limited to seeing.

[0030] One sort or two sorts or more can be mixed and used for these phosphoric ester compounds. Moreover, one kind may be independently used for these phosphoric ester compounds, and two or more sorts may be mixed and used for them.

[0031] As for a non-aqueous solvent, it is desirable to contain the phosphoric ester compound expressed with a general formula (1) at 0.5 % of the weight - 20% of the weight of a rate. If there are too few phosphoric ester compounds, the effectiveness which raises the fire retardancy of a non-aqueous solvent is not enough. Moreover, if there are too many phosphoric ester compounds, the cell property of the nonaqueous electrolyte cell 1 will fall. Therefore, the fire retardancy of a non-aqueous solvent can be raised by making the content of a phosphoric ester compound into 0.5 % of the weight - 20 % of the weight, without reducing the cell property of the nonaqueous electrolyte cell 1.

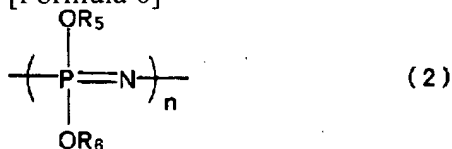
[0032] However, although the phosphoric ester compound is comparatively stable electrochemically, since the oxidizing power and reducing power of the ingredient used for the positive electrode 2 or the negative electrode 3 are very strong, a phosphoric ester compound and the ingredient used for the positive electrode 2 or the negative electrode 3 will react. The resultant by this reaction became a coat in the electrode surface, it grew up, the impedance of a cell increased with this coat, and there was a problem that the cycle property of a cell will get worse.

[0033] Then, the phosphazene compound expressed with a general formula (2) to a non-aqueous solvent is made to

contain by this nonaqueous electrolyte cell 1. By making the nonaqueous electrolyte containing a phosphoric ester compound contain the phosphazene compound shown by the general formula (1), a stable coat can be generated to an electrode surface and coat growth can be suppressed.

[0034]

[Formula 6]



[0035] (R5 and R6 are a straight chain or the alkyl group of branching, an annular saturation alkyl group, or an alkylene group among a formula, and n is the integer of 1-100.)

Since the viscosity of the electrolytic solution will increase and conductivity will fall if molecular weight becomes large not much, as for the above-mentioned phosphazene compound, in a general formula (2), it is desirable that R5 and R6 are the same or that it is the alkyl group which may differ and is chosen from groups of carbon number n=1-10, such as -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH (CH₃)₂, and cyclohexyl. Moreover, it is also possible to permute the hydrogen in the above-mentioned substituent or a side chain radical by halogens, such as a fluorine and boron.

[0036] Although poly screw propyloxy phosphazene etc. is mentioned, it is not specifically as these phosphazene compounds limited to this. Moreover, one kind may be independently used for these phosphazene compounds, and two or more sorts may be mixed and used for them.

[0037] As for a non-aqueous solvent, it is desirable to contain the phosphazene compound expressed with a general formula (2) at 0.5 % of the weight - 20% of the weight of a rate. If there are too few phosphazene compounds, the effectiveness of suppressing coat growth of an electrode surface and raising the cycle property of the nonaqueous electrolyte cell 1 is not enough. Moreover, if there are too many phosphazene compounds, the viscosity of nonaqueous electrolyte will increase and conductivity will fall. Therefore, the cycle property of the nonaqueous electrolyte cell 1 can be raised by making the content of a phosphazene compound into 0.5 % of the weight - 20 % of the weight, without reducing the conductivity of nonaqueous electrolyte.

[0038] Such a nonaqueous electrolyte cell 1 is manufactured as follows.

[0039] the positive electrode with which a positive electrode 2 contains positive active material and a binder -- a mixture is produced by [used as a positive-electrode charge collector] applying and drying to homogeneity and forming a positive-active-material layer, for example on metallic foils, such as aluminium foil. the above-mentioned positive electrode -- and also it can use a well-known binder as a binder of a mixture -- the above-mentioned positive electrode -- a well-known additive etc. can be added to a mixture.

[0040] the negative electrode with which a negative electrode 3 contains a negative-electrode active material and a binder -- a mixture is produced by [used as a negative-electrode charge collector] applying and drying to homogeneity and forming a negative-electrode active material layer, for example on metallic foils, such as copper foil. the above-mentioned negative electrode -- and also it can use a well-known binder as a binder of a mixture -- the above-mentioned negative electrode -- a well-known additive etc. can be added to a mixture.

[0041] The positive electrode 2 obtained as mentioned above and a negative electrode 3 are stuck through the separator 4 which consists of a microporous polypropylene film, and a rolled layer object is constituted by winding around the eddy coil former many times.

[0042] Next, the electric insulating plate 6 was inserted in the pars basilaris ossis occipitalis of the iron cell can 5 which performed nickel plating to the inside, and the rolled layer object was contained further. And in order to take current collection of a negative electrode, the end of the negative-electrode lead 7 which consists of nickel is made to stick to a negative electrode 3 by pressure, and the other end is welded to the cell can 5. Thereby, the cell can 5 will have a negative electrode 3 and a flow, and serves as an external negative electrode of the nonaqueous electrolyte cell 1. Moreover, in order to take current collection of a positive electrode 2, installation is minded for the end of the positive-electrode lead 8 which consists of aluminum, the sheet metal 9 for current cutoff is minded [2] for the other end, and it connects with the cell lid 10 electrically. This sheet metal 9 for current cutoff intercepts a current according to cell internal pressure. Thereby, the cell lid 10 will have a positive electrode 2 and a flow, and serves as an external positive electrode of the nonaqueous electrolyte cell 1.

[0043] Next, nonaqueous electrolyte is poured in into this cell can 5. This nonaqueous electrolyte dissolves an electrolyte in a non-aqueous solvent, and is prepared.

[0044] Next, by closing the cell can 5 through the insulating obturation gasket 11 which applied asphalt, the cell lid 10

is fixed and the cylindrical nonaqueous electrolyte cell 1 is produced.

[0045] In addition, in this nonaqueous electrolyte cell 1, as shown in drawing 1, while the center pin 12 linked to the negative-electrode lead 7 and the positive-electrode lead 8 is formed, when the pressure inside a cell becomes higher than a predetermined value, the PTC component 14 for preventing the temperature rise inside the relief valve equipment 13 for extracting an internal gas and a cell is formed.

[0046] The nonaqueous electrolyte cell of this invention is not limited especially about the configuration, and can make cylindrical, a square shape, a coin mold, a carbon button mold, etc. a thin shape and the various magnitude of large-sized **.

[0047]

[Example] A nonaqueous electrolyte cell which was mentioned above was produced.

[0048] <Example 1> The negative electrode was produced as follows first.

[0049] First, the petroleum pitch was used for the start raw material, it calcinated at 1000 degrees C among the inert gas air current, and the difficulty graphitized-carbon ingredient of the property near glassy carbon was obtained. When X diffraction measurement was performed about this difficulty graphitized-carbon ingredient, the spacing of a field (002) was 3.76Å, and true specific gravity was 1.58 g/cm³.

[0050] Next, the obtained difficulty graphitized-carbon ingredient was ground and it considered as carbon material powder with a mean particle diameter of 10 micrometers. this carbon material powder -- 90 weight sections and a binder -- 10 weight sections -- mixing -- a negative electrode -- the mixture was prepared. Here, polyvinylidene fluoride was used for the binder.

[0051] the last -- a negative electrode -- the N-methyl-2-pyrrolidone was made to distribute a mixture, and it considered as the shape of a slurry. And after having applied to homogeneity, drying this slurry to both sides of band-like copper foil with a thickness of 10 micrometers which is a negative-electrode charge collector and forming a negative-electrode active material layer, compression molding was carried out with the roll press machine, and the negative electrode was produced.

[0052] Next, the positive electrode was produced as follows.

[0053] First, a lithium carbonate and cobalt carbonate were mixed by the ratio of one mol of 0.5-mol pairs, and LiCoO₂ which calcinates at 900 degrees C among air for 5 hours, and serves as positive active material was obtained.

[0054] next, obtained LiCoO₂ -- 91 weight sections and an electric conduction agent -- 6 weight sections and a binder -- 10 weight sections -- mixing -- a positive electrode -- the mixture was prepared. Here, the copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene was used for the binder at the electric conduction agent using the graphite.

[0055] the last -- a positive electrode -- the N-methyl-2-pyrrolidone was distributed and the mixture was made into the slurry. And after having applied to homogeneity, drying this slurry on one side of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers it is thin to a positive-electrode charge collector and forming a positive-active-material layer, the positive electrode was produced by pressing with a roll press machine.

[0056] The positive electrode obtained as mentioned above and the negative electrode were stuck through the separator which consists of a microporous polypropylene film with a thickness of 25 micrometers, and the rolled layer object was produced by winding around the eddy coil former many times.

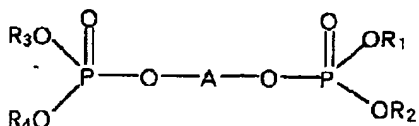
[0057] Next, the electric insulating plate was inserted in the pars basilaris ossis occipitalis of an iron cell can which performed nickel plating to the inside, and the rolled layer object was contained further. And in order to take current collection of a negative electrode, the end of the negative-electrode lead made from nickel was made to stick to a negative electrode by pressure, and the other end was welded to the cell can. Moreover, in order to take current collection of a positive electrode, installation was minded for the end of the positive-electrode lead made from aluminum, the sheet metal for current cutoff was minded for the other end, and it connected with the cell lid and the electric target. This sheet metal for current cutoff intercepts a current according to cell internal pressure.

[0058] And nonaqueous electrolyte was poured in into this cell can. This nonaqueous electrolyte was produced, when a phosphoric ester compound was mixed with 40 % of the weight for dimethyl carbonate (DMC is called hereafter.) and it mixed [propylene carbonate (PC is called hereafter.)] 10 weight sections with 40 % of the weight for a phosphazene compound with 10 weight sections.

[0059] Here, the compound 1 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 1 was used for the above-mentioned phosphoric ester compound.

[0060]

[Formula 7]

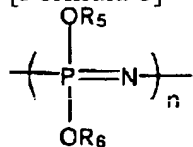


(1)

[0061] moreover -- the above-mentioned phosphazene compound -- a general formula (2) -- setting -- R5 and R6 - CH₂CH₂ -- CH₃ and n used SPR100 by the Otsuka chemistry company which is the integer of 15-20.

[0062]

[Formula 8]



(2)

[0063] By finally closing a cell can through the insulating obturation gasket which applied asphalt, the cell lid was fixed and the cylindrical nonaqueous electrolyte cell whose diameter is about 18mm and whose height is about 65mm was produced.

[0064] <Example 2> The nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having made the amount of a phosphazene compound into 5 % of the weight, and having made the amount of a phosphoric ester compound into 15 % of the weight.

[0065] <Example 3> The amount of a phosphazene compound was made into 1 % of the weight, the amount of a phosphoric ester compound was made into 19 % of the weight, and the nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used the compound 2 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 1 as a phosphoric ester compound.

[0066] <Example 4> The amount of a phosphazene compound was made into 5 % of the weight, the amount of a phosphoric ester compound was made into 15 % of the weight, and the nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used the compound 3 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 1 as a phosphoric ester compound.

[0067] <Example 5> The nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used the compound 5 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 1 as a phosphoric ester compound.

[0068] <Example 6> The nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used the compound 6 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 1 as a phosphoric ester compound.

[0069] <Example 7> The nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used the compound 7 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 2 as a phosphoric ester compound.

[0070] <Example 8> The nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used the compound 8 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 2 as a phosphoric ester compound.

[0071] <Example 9> The nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used the compound 9 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 2 as a phosphoric ester compound.

[0072] <Example 10> The nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used the compound 10 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 2 as a phosphoric ester compound.

[0073] <Example 11> The nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used the compound 11 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 2 as a phosphoric ester compound.

[0074] <Example 12> The nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used the compound 12 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 2 as a phosphoric ester compound.

[0075] <Example 13> The nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used the compound 13 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 3 as a

phosphoric ester compound.

[0076] <Example 14> The nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used the compound 14 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 3 as a phosphoric ester compound.

[0077] <Example 15> The amount of a phosphazene compound was made into 15 % of the weight, the amount of a phosphoric ester compound was made into 5 % of the weight, and the nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used the compound 1 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 1 as a phosphoric ester compound.

[0078] <Example 16> The amount of a phosphazene compound was made into 5 % of the weight, the amount of a phosphoric ester compound was made into 15 % of the weight, and the nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used the compound 3 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 1 as a phosphoric ester compound.

[0079] <Example 17> The amount of a phosphazene compound was made into 5 % of the weight, and the nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used 10 % of the weight for the compound 3 which is a substituent as 5 % of the weight, R1 of a general formula (1), or R4 and A shown in a table 1 in the compound 1 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 1 as a phosphoric ester compound.

[0080] <Example 18> The amount of a phosphazene compound was made into 5 % of the weight, and the nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used 5 % of the weight for the compound 4 which is a substituent as 10 % of the weight, R1 of a general formula (1), or R4 and A shown in a table 1 in the compound 1 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 1 as a phosphoric ester compound.

[0081] <Example 19> The amount of a phosphazene compound was made into 5 % of the weight, and the nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used 5 % of the weight for the compound 5 which is a substituent as 10 % of the weight, R1 of a general formula (1), or R4 and A shown in a table 1 in the compound 1 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 1 as a phosphoric ester compound.

[0082] <Example 20> The amount of a phosphazene compound was made into 5 % of the weight, and the nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having used 10 % of the weight for the compound 5 which is a substituent as 5 % of the weight, R1 of a general formula (1), or R4 and A shown in a table 1 in the compound 3 which is a substituent as R1 of a general formula (1) thru/or R4 and A indicated to be to a table 1 as a phosphoric ester compound.

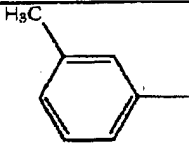
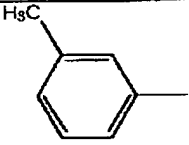
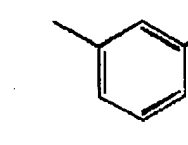
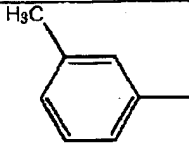
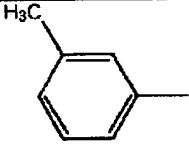
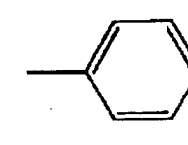
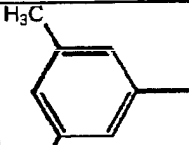
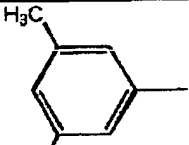
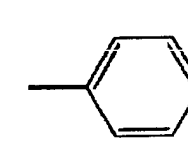
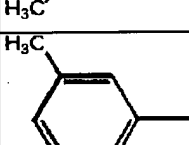
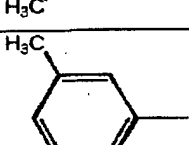
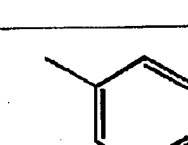
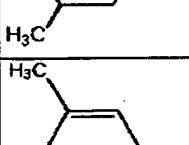
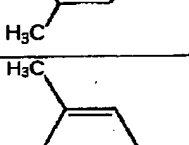
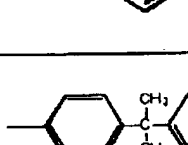
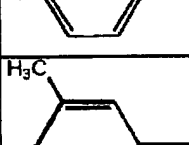
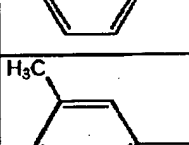
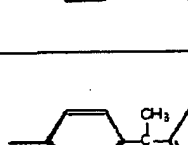
[0083] <Example 1 of a comparison> The amount of a phosphazene compound was made into 20 % of the weight, and the nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having not used a phosphoric ester compound.

[0084] <Example 2 of a comparison> The amount of propylene carbonate was made into 50 % of the weight, the amount of dimethyl carbonate was made into 50 % of the weight, and the nonaqueous electrolyte cell was produced like the example 1 except having not used a phosphazene compound and a phosphoric ester compound.

[0085] Here, the substituent R1 of the phosphoric ester compound expressed with a general formula (1) used in each example mentioned above thru/or the concrete example of R4 and A are shown in a table 1 - a table 3.

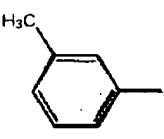
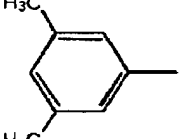
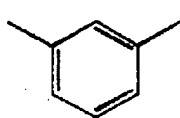
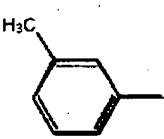
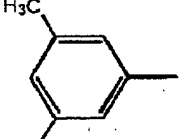

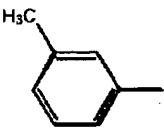
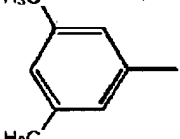
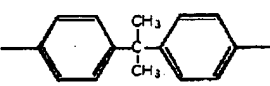
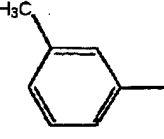
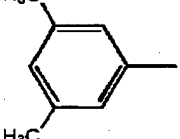
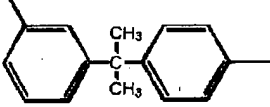
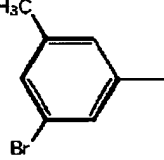
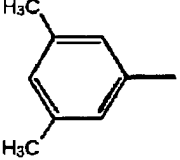
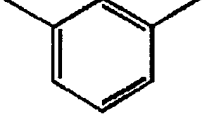
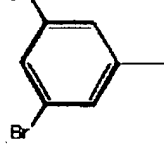
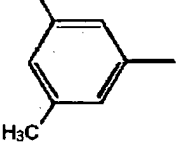
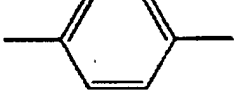
[0086]

[A table 1]

	R_1, R_2	R_3, R_4	A
化合物 1			
化合物 2			
化合物 3			
化合物 4			
化合物 5			
化合物 6			

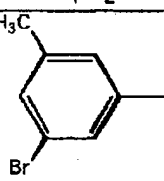
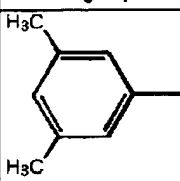
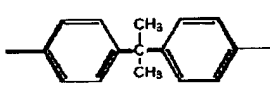
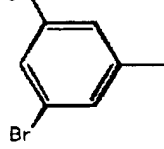
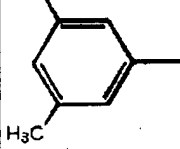
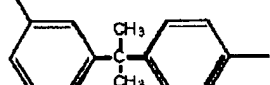
[0087]

[A table 2]

	R_1, R_2	R_3, R_4	A
化合物 7			
化合物 8			
化合物 9			
化合物 10			
化合物 11			
化合物 12			

[0088]

[A table 3]

	R_1, R_2	R_3, R_4	A
化合物 13			
化合物 14			

[0089] About each nonaqueous electrolyte cell produced as mentioned above, the discharge capacity maintenance factor and temperature dependence after initial discharge capacity and 100 cycles were evaluated.

[0090] Initial discharge capacity was determined by performing constant current constant-potential charge of 1 A to upper limit 4.2V to each nonaqueous electrolyte cell for 3 hours, and then performing 1000mA constant-current discharge to termination electrical-potential-difference 2.5V under 23-degree C conditions.

[0091] The discharge capacity maintenance factor asked for the rate of the discharge capacity of a 100 cycle eye of as opposed to a 100 cycle deed and initial discharge capacity for charge and discharge, on the same conditions as the

charge-and-discharge conditions mentioned above.

[0092] First, except having made temperature into -20 degrees C, temperature dependence was the same charge-and-discharge conditions, it performed constant current constant-potential charge of 1A to upper limit 4.2V for 3 hours, then, performed 1000mA, constant-current discharge to termination electrical-potential-difference 2.5V, and determined the initial discharge capacity in -20 degrees C. Next, it asked for the rate with an initial discharge capacity of -20 degrees C [to the initial discharge capacity in 23 degrees C]. Assessment of temperature dependence made less than 50% **, and made 50% or more O.

[0093] The initial capacity of each nonaqueous electrolyte cell, a discharge capacity maintenance factor, and the assessment result of temperature dependence are shown in a table 4.

[0094]

[A table 4]

	初期容量 (mAh)	放電容量維持 率 (%)	温度依存性
実施例 1	1365	93.5	○
実施例 2	1368	93.8	○
実施例 3	1370	93.9	○
実施例 4	1367	93.7	○
実施例 5	1365	93.5	○
実施例 6	1361	93.4	○
実施例 7	1370	94.3	○
実施例 8	1356	93.6	○
実施例 9	1364	93.7	○
実施例 10	1359	93.5	○
実施例 11	1304	92.6	○
実施例 12	1363	93.6	○
実施例 13	1358	93.4	○
実施例 14	1357	93.7	○
実施例 15	1365	93.7	○
実施例 16	1360	93.6	○
実施例 17	1372	94.0	○
実施例 18	1349	93.8	○
実施例 19	1365	93.7	○
実施例 20	1370	93.9	○
比較例 1	1238	90.1	△
比較例 2	1360	93.5	△

[0095] As compared with the nonaqueous electrolyte cell of the example 1 of a comparison, and the example 2 of a comparison, the initial discharge capacity of the nonaqueous electrolyte cell of the example 1 which contains a phosphoric ester compound and the phosphazene compound of a general formula (1) in the electrolytic solution - an example 20 was large also in the comparatively large discharge current of 1000mA, and the result that the discharge capacity maintenance factor after 100 cycles was also high was obtained so that clearly from a table 2. Moreover, it turned out that it excels also in temperature dependence.

[0096]

[Effect of the Invention] Since the non-aqueous solvent of nonaqueous electrolyte contains the phosphoric ester compound, flameproofing of the non-aqueous solvent is carried out, and the nonaqueous electrolyte cell of this invention can realize the nonaqueous electrolyte cell excellent in safety. Moreover, since the non-aqueous solvent of nonaqueous electrolyte contains the phosphazene compound, the nonaqueous electrolyte cell of this invention can

realize the nonaqueous electrolyte cell excellent in the cycle property.

[Translation done.]

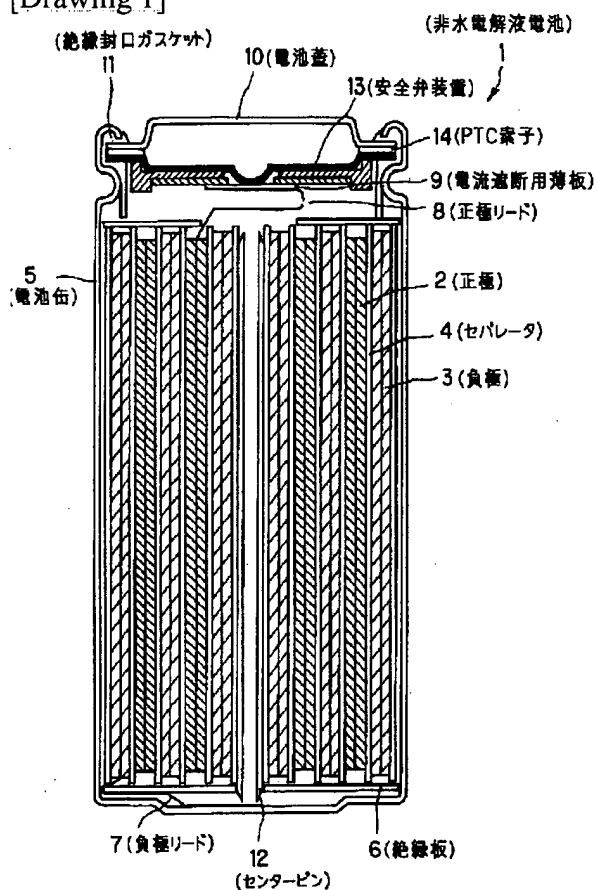
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-191431

(43)公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-361063

(22)出願日 平成9年(1997)12月26日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 サム フイ

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 藤田 茂

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 瀬川 健

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

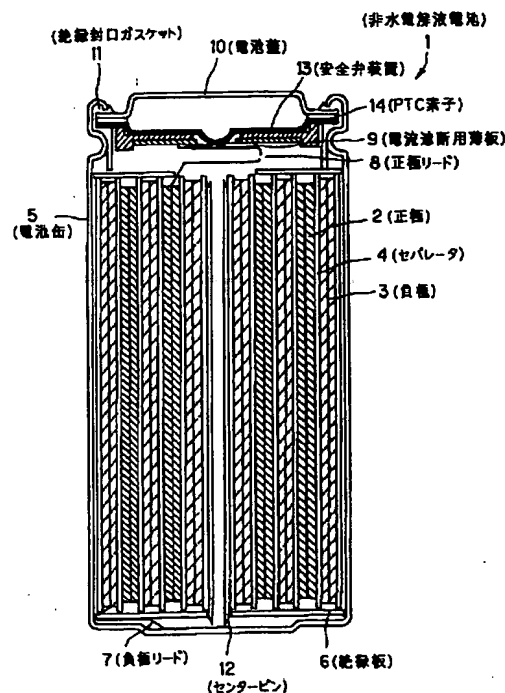
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水電解液電池

(57)【要約】

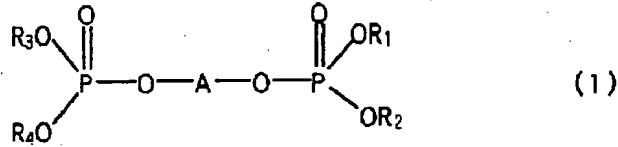
【課題】 電解液に用いられる非水溶媒を難燃化するとともに、電池のサイクル特性を向上させた非水電解液電池を提供する。

【解決手段】 本発明の非水電解液電池は、正極活物質が集電体上に塗布されてなる正極と、負極活物質が集電体上に塗布されてなる負極と、非水溶媒中に電解質が溶解されてなる非水電解液とを有し、上記非水溶媒が、リン酸エステル化合物とホスファゼン化合物とを含有する。



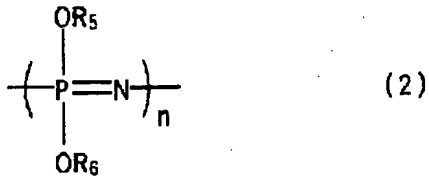
【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質を有する正極と、
負極活物質を有する負極と、
非水溶媒中に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備え、



(式中、 R_1 乃至 R_4 は、置換又は非置換環状芳香族基を表し、 A は非置換環状芳香族基又は複素環を示す。)

【化2】



(式中、 R_5 、 R_6 は、直鎖又は分岐のアルキル基、環状飽和アルキル基、又はアルキレン基であり、 n は1~100の整数である。)

【請求項2】 上記リン酸エステル化合物は、置換基 R_1 乃至 R_4 が、フェニル基、ベンジル基、オルト、メタ又はパラ位のトルオイル基又はキシリール基であり、置換基 A が、オルト、メタ又はパラ位の置換フェニル基又は置換ビフェニル基、非置換フェニル基、非置換ビフェニル基、又はビスフェノール A であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】 上記ホスファゼン化合物は、置換基 R_5 及び R_6 が、炭素数 $n=1\sim10$ の群から選択される直鎖又は分岐のアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項4】 上記正極は、リチウムを含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項5】 上記正極は、リチウムと遷移金属との複合酸化物を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項6】 上記負極は、リチウムをドーブ及び／又は脱ドーブできる材料を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項7】 上記リチウムをドーブ及び／又は脱ドーブできる材料が、炭素材料であることを特徴とする請求項6記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電解液の溶媒に非水溶媒を用いた、非水電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話、携帯用コンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そ

上記非水溶媒として、一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物と、一般式(2)で表されるホスファゼン化合物とを含有することを特徴とする非水電解液電池。

【化1】

してこれらの電子機器のポータブル電源となる電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究がなされている。二次電池の中でもリチウムイオン電池は、従来の水溶液系電解液を用いた二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、期待が大きく、研究開発が活発に進められている。

【0003】 リチウム電池又はリチウムイオン電池に使用する非水電解液としては、炭酸プロピレンや炭酸ジエチル等の炭酸エステル系非水溶媒に、電解質として LiPF_6 を溶解させたものが、比較的導電率も高く、電位的にも安定である点から広く用いられている。これらの非水電解液を用いた電池のうち、リチウムイオン二次電池は、金属リチウムを用いた電池と比較して安全性が高いことが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、今後、電池の大幅なエネルギー密度の向上や大型化を考えた場合、一段と安全性を向上させる技術が重要となると考えられる。ここで用いている電解液は非水系、つまり有機溶媒系であり、可燃性である。従って、電池から電解液が漏れ出すことはほとんどありえないが、何らかの原因で漏液してしまった場合を考えると、難燃性であるほうがより好ましい。

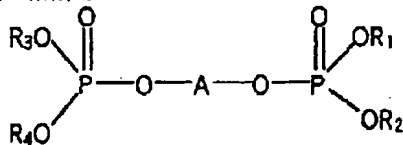
【0005】 そこで、電解液を難燃化するために、非水溶媒にリン酸エステル化合物を含有させることが提案されている。しかし、リン酸エステル化合物は電気化学的に比較的安定であるにも関わらず、正極又は負極に用いられている材料の酸化力や還元力が非常に強いために、リン酸エステル化合物と、正極又は負極に用いられている材料とが反応してしまう。この反応による反応生成物が電極表面に被膜となって成長し、この被膜により電池のインピーダンスが増加してしまう。その結果、特に大きな電流で放電したときに電圧降下が大きくなり、サイクル特性も悪くなるという問題が生じる。特に非水溶媒中のリン酸エステル化合物の含有量が30重量%以上の場合にサイクル特性の劣化が大きくなるという問題があった。

【0006】 本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、電解液に用いられる非水溶媒を難燃化するとともに、電池のサイクル特性を向上さ

せた非水電解液電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解液電池は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水溶媒中に電解質が溶解されてなる非水電解液

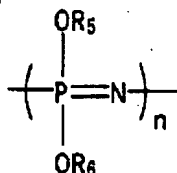


(1)

【0009】(式中、 R_1 乃至 R_4 は、置換又は非置換環状芳香族基を表し、 A は非置換環状芳香族基又は複素環を示す。)

【0010】

【化4】



(2)

【0011】(式中、 R_5 、 R_6 は、直鎖又は分岐のアルキル基、環状飽和アルキル基、又はアルキレン基であり、 n は1~100の整数である。)

上述したような本発明に係る非水電解液電池では、非水電解液の非水溶媒が、上記一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物を含有しているので、非水溶媒が難燃化される。また、この非水電解液電池は上記一般式

(2)で表されるホスファゼン化合物を含有しているので、電池サイクル特性が向上する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0013】図1は、本発明の非水電解液電池の一構成例を示す縦断面図である。この非水電解液電池1は、フィルム状の正極2と、フィルム状の負極3とが、セパレータ4を介して密着状態で巻回された巻層体が、電池缶5内部に装填されてなる。

【0014】上記正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。集電体には例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0015】正極活物質には、目的とする電池の種類に応じて金属硫化物、金属硫化物又は特定の高分子を用いることができる。

【0016】例えば、リチウム一次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MnO_2 、黒鉛、 FeS_2 等を使用することができる。また、リチウム二次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等の金属硫化物あるいは酸化物を使用することができる。また、 LiM_xO_2 (式中 M は一種以上の遷移金属を表し、 x は電池の充放電状態

とを有し、上記非水溶媒として、一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物と、一般式(2)で表されるホスファゼン化合物とを含有することを特徴とする。

【0008】

【化3】

によって異なり、通常0.05以上、1.10以下である。)を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属 M としては、 Co 、 Ni 、 Mn 等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (式中、 $0 < y < 1$ である。)、 LiMn_2O_4 等を挙げることができる。これらのリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極2には、これらの正極活物質の複数種をあわせて使用してもよい。

【0017】また、上記正極合剤の結着剤としては、通常、電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に導電剤等、公知の添加剤を添加することができる。

【0018】負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。上記集電体には、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0019】リチウム一次電池又はリチウム二次電池を構成する場合、負極材料としては、リチウム、リチウム合金、又はリチウムをドーブ、脱ドーブできる材料を使用することが好ましい。リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料として、例えば、難黒鉛化炭素系材料やグラファイト系材料等の炭素材料を使用することができる。具体的には、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。上記コークス類には、ピッチコークス、ニートルコークス、石油コークス等がある。また、上記有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したものを示す。

【0020】上述した炭素材料のほか、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料として、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することもできる。また、リチウム合金として、リチウム-アルミニウム合金等を使用することができる。

【0021】また、上記負極合剤の結着剤としては、通常リチウムイオン電池の負極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0022】非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解して調製される。

【0023】電解質としては、通常、電池電解液に用いられている公知の電解質を使用することができる。具体的には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 等のリチウム塩を挙げることができる。その中でも特に LiPF_6 、 LiBF_4 が酸化安定性の点から望ましい。

【0024】このような電解質は、非水溶媒中に0.1 mol/l～3.0 mol/lの濃度で溶解されていることが好ましい。さらに好ましくは、0.5 mol/l～2.0 mol/lである。

【0025】また、非水溶媒としては、従来より非水電解液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができる。例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等の環状炭酸エステルや、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等の鎖

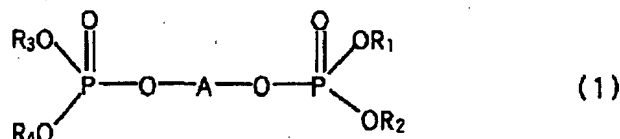
状炭酸エステル、プロピオン酸メチルや酪酸メチル等のカルボン酸エステル、γ-ブチラクトン、スルホラン、2-メチルテトラヒドロフランやジメトキシエタン等のエーテル類等を使用することができる。これらの非水溶媒は単独で使用してもよく、複数種を混合して使用してもよい。その中でも特に、酸化安定性の点からは、炭酸エステルを用いることが好ましい。

【0026】また、非水溶媒は、リン酸エステル化合物を含有していることが好ましい。非水電解液にリン酸エステル化合物を含有させることで、非水溶媒を難燃化することができる。

【0027】このようなリン酸エステル化合物として、一般式(1)で表される化合物を用いることが電気化学的安定性の点から好ましい。

【0028】

【化5】



【0029】(式中、 R_1 乃至 R_4 は、フェニル基、ベンジル基、オルト、メタ又はパラ位のトルオイル基又はキシリール基であり、Aは、オルト、メタ、又はパラ位の置換フェニル基又は置換ビフェニル基、非置換フェニル基、非置換ビフェニル基、又はビスフェノールAである。)

リン酸エステル化合物としては、芳香族縮合リン酸エステルが好ましく、例えば、 R_1 乃至 R_4 が同じ置換基である対称型芳香族縮合リン酸エステル、 R_1 乃至 R_4 が異なる置換基である非対称型芳香族縮合リン酸エステル、又はハロゲン置換した芳香族縮合リン酸エステル等が挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0030】これらのリン酸エステル化合物は、1種又は2種以上を混合して用いることができる。また、これらのリン酸エステル化合物は、1種類を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

【0031】非水溶媒は、一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物を、0.5重量%～20重量%の割合で含有することが好ましい。リン酸エステル化合物が少なすぎると、非水溶媒の難燃性を高める効果が十分ではない。また、リン酸エステル化合物が多すぎると、非水電解液電池1の電池特性が低下してしまう。従って、リン酸エステル化合物の含有量を0.5重量%～20重量%とすることで、非水電解液電池1の電池特性を低下させることなく、非水溶媒の難燃性を高めることができる。

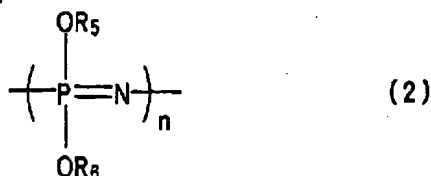
【0032】しかしながら、リン酸エステル化合物は電気化学的に比較的安定であるにも関わらず、正極2又は負極3に用いられている材料の酸化力や還元力が非常に

強いために、リン酸エステル化合物と、正極2又は負極3に用いられている材料とが反応してしまう。この反応による反応生成物が電極表面に被膜となって成長し、この被膜により電池のインピーダンスが増加し、電池のサイクル特性が悪化してしまうという問題があった。

【0033】そこで、この非水電解液電池1では、非水溶媒に一般式(2)で表されるホスファゼン化合物を含有させている。リン酸エステル化合物を含有する非水電解液に、一般式(1)で示されるホスファゼン化合物を含有させることで、電極表面に安定な被膜を生成し、被膜成長を抑えることができる。

【0034】

【化6】



【0035】(式中、 R_5 、 R_6 は、直鎖又は分岐のアルキル基、環状飽和アルキル基、又はアルキレン基であり、 n は1～100の整数である。)

上記ホスファゼン化合物は、あまり分子量が大きくなると電解液の粘度が増加し、導電率が下がるので、一般式(2)において、 R_5 と R_6 とは同一又は異なってもよく、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、シクロヘキシルなどの炭素数 $n=1\sim10$ の群から選択されるアルキル基であることが好ましい。また上記置換基又は側鎖基中の水素をフッ素、ホウ素などハロゲン元素で置換することも可能である。

【0036】これらのホスファゼン化合物として具体的には、例えばポリビプロピルオキシホスファゼン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。また、これらのホスファゼン化合物は、1種類を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

【0037】非水溶媒は、一般式(2)で表されるホスファゼン化合物を、0.5重量%~20重量%の割合で含有することが好ましい。ホスファゼン化合物が少なすぎると、電極表面の被膜成長を抑えて、非水電解液電池1のサイクル特性を向上させる効果が十分ではない。また、ホスファゼン化合物が多すぎると、非水電解液の粘度が増加し、導電率が低下してしまう。従って、ホスファゼン化合物の含有量を0.5重量%~20重量%とすることで、非水電解液の導電率を低下させることなく、非水電解液電池1のサイクル特性を向上させることができる。

【0038】このような非水電解液電池1は、次のようにして製造される。

【0039】正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0040】負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0041】以上のようにして得られる正極2と、負極3とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ4を介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体が構成される。

【0042】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板6を挿入し、さらに巻層体を収納した。そして負極の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード7の一端を負極3に圧着させ、他端を電池缶5に溶接する。これにより、電池缶5は負極3と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部負極となる。また、正極2の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード8の一端を正極2に取り付け、他端を電流遮断用薄板9を介して電池蓋10と電気的に接続する。この電流遮断用薄板9は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋10は正極2と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0043】次に、この電池缶5の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解させて調製される。

【0044】次に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasket 11を介して電池缶5をかしめることにより電池蓋10が固定されて円筒型の非水電解液電池1が作製される。

【0045】なお、この非水電解液電池1においては、図1に示すように、負極リード7及び正極リード8に接続するセンターピン12が設けられているとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置13及び電池内部の温度上昇を防止するためのPTC素子14が設けられている。

【0046】本発明の非水電解液電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0047】

【実施例】 上述したような非水電解液電池を作製した。

【0048】〈実施例1〉まず、負極を以下のようにして作製した。

【0049】まず、出発原料に石油ピッチを用い、不活性ガス気流中1000℃で焼成し、ガラス状炭素に近い性質の難黒鉛化炭素材料を得た。この難黒鉛化炭素材料についてX線回折測定を行ったところ、(002)面の面間隔は3.76オングストロームであり、また、真比重は1.58g/cm³であった。

【0050】次に、得られた難黒鉛化炭素材料を粉砕し、平均粒径10μmの炭素材料粉末とした。この炭素材料粉末を90重量部と、結着剤を10重量部とを混合して負極合剤を調製した。ここで、結着剤にはポリフッ化ビニリデンを用いた。

【0051】最後に、負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体である厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成した後、ロールプレス機で圧縮成型し、負極を作製した。

【0052】次に、正極を次のように作製した。

【0053】まず、炭酸リチウムと炭酸コバルトとを0.5mol対1molの比率で混合し、空气中900℃で5時間焼成して正極活物質となるLiCoO₂を得た。

【0054】次に、得られたLiCoO₂を91重量部と、導電剤を6重量部と、結着剤を10重量部とを混合して正極合剤を調製した。ここで、導電剤には黒鉛を用い、結着剤にはビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を用いた。

【0055】最後に、正極合剤を、N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーとした。そして、このスラリーを正極集電体となる厚さ20μmのアルミニウム箔の片面に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成した後、ロールプレス機で圧縮成形することにより正極を作製した。

【0056】以上のようにして得られる正極と、負極とを、厚さ25 μ mの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体を作製した。

【0057】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶の底部に絶縁板を挿入し、さらに巻層体を収納した。そして負極の集電をとるために、ニッケル製の負極リードの一端を負極に圧着させ、他端を電池缶に溶接した。また、正極の集電をとるために、アルミニウム製の正極リードの一端を正極に取り付け、他端を電流遮断用薄板を介して電池蓋と電気的に接続した。この電流遮断用薄板は、電池内圧に応じて電流を遮断するもの

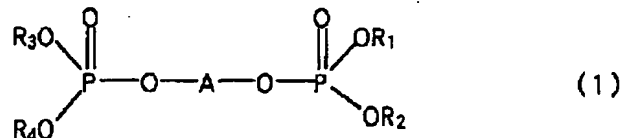
である。

【0058】そして、この電池缶の中に非水電解液を注入した。この非水電解液は、炭酸プロピレン（以下、PCと称する。）を40重量%と、炭酸ジメチル（以下、DMCと称する。）を40重量%と、リン酸エステル化合物を10重量部と、ホスファゼン化合物を10重量部とを混合することにより作製した。

【0059】ここで、上記リン酸エステル化合物には、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物1を用いた。

【0060】

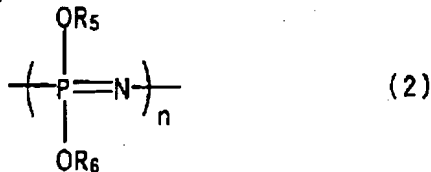
【化7】



【0061】また、上記ホスファゼン化合物には、一般式(2)において、R₅及びR₆が-CH₂CH₂CH₃、nが15~20の整数である、大塚化学社製のSPR100を用いた。

【0062】

【化8】



【0063】最後に、アスファルトを塗布した絶縁封ロガスケットを介して電池缶をかしめることにより電池蓋を固定して、直径が約18mm、高さが約65mmの円筒型の非水電解液電池を作製した。

【0064】〈実施例2〉ホスファゼン化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物の量を15重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0065】〈実施例3〉ホスファゼン化合物の量を1重量%とし、リン酸エステル化合物の量を19重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物2を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0066】〈実施例4〉ホスファゼン化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物の量を15重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物3を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0067】〈実施例5〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物5を用いたこと以外は、実施

例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0068】〈実施例6〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表1に示されるような置換基である化合物6を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0069】〈実施例7〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表2に示されるような置換基である化合物7を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0070】〈実施例8〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表2に示されるような置換基である化合物8を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0071】〈実施例9〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表2に示されるような置換基である化合物9を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0072】〈実施例10〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表2に示されるような置換基である化合物10を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0073】〈実施例11〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表2に示されるような置換基である化合物11を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0074】〈実施例12〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表2に示されるような置換基である化合物12を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0075】〈実施例13〉リン酸エステル化合物として、一般式(1)のR₁乃至R₄及びAが表3に示されるような置換基である化合物13を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0076】〈実施例14〉リン酸エステル化合物とし

て、一般式(1)の R_1 乃至 R_4 及びAが表3に示されるような置換基である化合物14を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0077】〈実施例15〉ホスファゼン化合物の量を15重量%とし、リン酸エステル化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式(1)の R_1 乃至 R_4 及びAが表1に示されるような置換基である化合物1を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0078】〈実施例16〉ホスファゼン化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物の量を15重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式(1)の R_1 乃至 R_4 及びAが表1に示されるような置換基である化合物3を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0079】〈実施例17〉ホスファゼン化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式(1)の R_1 乃至 R_4 及びAが表1に示されるような置換基である化合物1を5重量%と、一般式(1)の R_1 乃至 R_4 及びAが表1に示されるような置換基である化合物3を10重量%とを用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0080】〈実施例18〉ホスファゼン化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式(1)の R_1 乃至 R_4 及びAが表1に示されるような置換基である化合物1を10重量%と、一般式(1)の R_1 乃至 R_4 及びAが表1に示されるような置換基である化合物4を5重量%とを用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0081】〈実施例19〉ホスファゼン化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式

(1)の R_1 乃至 R_4 及びAが表1に示されるような置換基である化合物1を10重量%と、一般式(1)の R_1 乃至 R_4 及びAが表1に示されるような置換基である化合物5を5重量%とを用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0082】〈実施例20〉ホスファゼン化合物の量を5重量%とし、リン酸エステル化合物として、一般式(1)の R_1 乃至 R_4 及びAが表1に示されるような置換基である化合物3を5重量%と、一般式(1)の R_1 乃至 R_4 及びAが表1に示されるような置換基である化合物5を10重量%とを用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0083】〈比較例1〉ホスファゼン化合物の量を20重量%とし、リン酸エステル化合物を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0084】〈比較例2〉プロピレンカーボネートの量を50重量%とし、ジメチルカーボネートの量を50重量%とし、ホスファゼン化合物及びリン酸エステル化合物を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0085】ここで、上述した各実施例で用いられた、一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物の置換基 R_1 乃至 R_4 及びAの具体的な例を表1～表3に示す。

【0086】

【表1】

	R_1, R_2	R_3, R_4	A
化合物 1			
化合物 2			
化合物 3			
化合物 4			
化合物 5			
化合物 6			

【0087】

【表 2】

	R_1, R_2	R_3, R_4	A
化合物 7			
化合物 8			
化合物 9			
化合物 10			
化合物 11			
化合物 12			

【0088】

【表 3】

	R_1, R_2	R_3, R_4	A
化合物 13			
化合物 14			

【0089】 以上のようにして作製された各非水電解液電池について、初期放電容量、100サイクル後の放電容量維持率及び温度依存性を評価した。

【0090】 初期放電容量は、23℃の条件下で、各非水電解液電池に対して1Aの定電流定電圧充電を上限4.2Vまで3時間行い、次に1000mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行うことにより決定した。

【0091】 放電容量維持率は、上述した充放電条件と同じ条件で充放電を100サイクル行い、初期放電容量

に対する100サイクル目の放電容量の割合を求めた。

【0092】 温度依存性は、まず、温度を-20℃としたこと以外は同様の充放電条件で、1Aの定電流定電圧充電を上限4.2Vまで3時間行い、次に1000mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行い、-20℃における初期放電容量を決定した。次に、23℃での初期放電容量に対する、-20℃での初期放電容量の割合を求めた。温度依存性の評価は、50%未満を△とし、50%以上を○とした。

【0093】各非水電解液電池の初期容量、放電容量維持率及び温度依存性の評価結果を表4に示す。

【0094】

【表4】

	初期容量 (mAh)	放電容量維持 率 (%)	温度依存性
実施例1	1365	93.5	○
実施例2	1368	93.8	○
実施例3	1370	93.9	○
実施例4	1367	93.7	○
実施例5	1365	93.5	○
実施例6	1361	93.4	○
実施例7	1370	94.3	○
実施例8	1356	93.6	○
実施例9	1364	93.7	○
実施例10	1359	93.5	○
実施例11	1304	92.6	○
実施例12	1363	93.6	○
実施例13	1358	93.4	○
実施例14	1357	93.7	○
実施例15	1365	93.7	○
実施例16	1360	93.6	○
実施例17	1372	94.0	○
実施例18	1349	93.8	○
実施例19	1365	93.7	○
実施例20	1370	93.9	○
比較例1	1238	90.1	△
比較例2	1360	93.5	△

【0095】表2から明らかなように、電解液にリン酸エステル化合物と一般式(1)のホスファゼン化合物とを含有する実施例1～実施例20の非水電解液電池は、比較例1及び比較例2の非水電解液電池と比較して、1000mAという比較的大きい放電電流においても初期放電容量は大きく、100サイクル後の放電容量維持率も高いという結果が得られた。また、温度依存性にも優れていることがわかった。

【0096】

【発明の効果】本発明の非水電解液電池は、非水電解液の非水溶媒がリン酸エステル化合物を含有しているの

で、非水溶媒が難燃化され、安全性に優れた非水電解液電池を実現することができる。また、本発明の非水電解液電池は、非水電解液の非水溶媒がホスファゼン化合物を含有しているので、サイクル特性に優れた非水電解液電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液電池の一構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 非水電解液電池、 2 正極、 3 負極、 4 セパレータ、 5 電池缶、 10 電池蓋

【図 1】

